

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

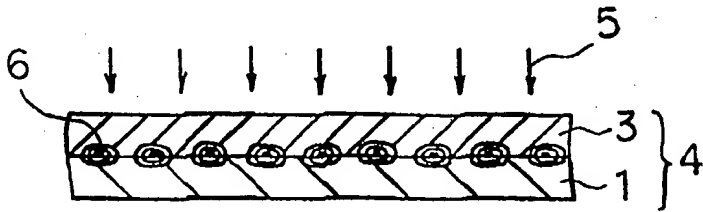
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(51) 国際特許分類 C01B 31/02	A1	(11) 国際公開番号 WO98/42619 (43) 国際公開日 1998年10月1日(01.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01206 (22) 国際出願日 1998年3月20日(20.03.98) (30) 優先権データ 特願平9/69426 1997年3月24日(24.03.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 田中俊一郎(TANAKA, Shun-ichiro)[JP/JP] 〒246-0015 神奈川県横浜市瀬谷区本郷1-35-12 Kanagawa, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 許 並社(XU, BingShe)[JP/JP] 〒236-0012 神奈川県横浜市金沢区柴町32-8 ペルテ金沢文庫102号 Kanagawa, (JP)		(74) 代理人 弁理士 須山佐一(SUYAMA, Saichi) 〒101-0046 東京都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
<p>(54) Title: FULLERENE-CONTAINING STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 フラーレン含有構造体およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A fullerene-containing structure which comprises a multilayered amorphous carbon base (4) comprising a first amorphous carbon layer (1) and a second amorphous carbon layer (2) and further comprises giant fullerenes (6) formed at least around the layer interface in the base (4) and each extending to both layers. The giant fullerenes formed around the layer interface can be connected to each other to form a continuous structure, e.g., a filmy structure (a filmy giant fullerene (7)). Such a fullerene-containing structure can be regulated with respect to the shape and position of the giant fullerenes and the state of the fullerenes, e.g., a continuous structure. The generated giant fullerenes themselves can be protected with the stable carbonaceous substrate.</p> <div data-bbox="711 1318 1409 1528">  </div>		

フラーレン含有構造体は、積層された第1の非晶質炭素層1と第2の非晶質炭素層2とを有する非晶質炭素基材4と、この非晶質炭素基材4の少なくとも積層界面近傍に、これら双方にまたがって形成された巨大フラーレン6とを具備する。積層界面近傍に形成した複数の巨大フラーレンは、相互に連結させて膜状構造（膜状巨大フラーレン7）等の連続構造体とすることができる。このようなフラーレン含有構造体によれば、巨大フラーレンの形状や形成位置、さらには連結構造等の形成状態を制御することができる。さらに、生成した巨大フラーレン自体を安定な炭素基材で保護することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

フラーレン含有構造体およびその製造方法

技術分野

本発明は、非晶質炭素基材内にフラーレンを形成したフラーレン含有構造体およびその製造方法に関する。

背景技術

C_{60} に代表されるフラーレンは分子間力によって結合しており、高い対称性を持ったサッカーボール型の分子である。分子中の全てのカーボン原子は等価であって、互いに共有結合しており、非常に安定な結晶体である。 C_{60} 等のフラーレンは、結晶構造的には fcc構造をとると見なすことができ、塑性変形能や加工硬化性等の金属的な力学特性を示す。このような特性に基づいて、フラーレンは新しい炭素系材料として各種用途への応用が期待されている。さらに、フラーレン自体の特性に基づいて、超伝導材料、触媒材料、潤滑剤材料、生体材料、非線形光学材料等への応用も研究されている。

従来、 C_{60} 等のフラーレンは、炭素棒や粒状炭素を電極としたアーク放電法や紫外レーザをグラファイト表面に照射するレーザーアブレーション法等によって作製されている。フラーレンはスス中に混在した状態で生成されるため、フィルタやベンゼン等を用いた捕集装置により抽出している。

上述したアーク放電時に陰極側に堆積した物質中には、カーボンナノカプセルやカーボンナノチューブと呼ばれる高次フラーレン（巨大フラーレン）が含まれている。これらは陰極側の堆積物を粉碎した後にエタノール等の有機溶媒を用いて精製することにより得られる。カーボンナ

ノカプセルやカーボンナノチューブはいずれも中空形状を有する。このような巨大フラーレンの中空部内に他の金属原子や微細結晶等を閉じ込めることによって、新物質の合成や新機能の探索等が行われている。

カーボンナノカプセルやカーボンナノチューブの中空部内に他の金属原子や微細結晶等を閉じ込めた巨大フラーレン（以下、内包巨大フラーレンと記す）としては、従来、LaやY等の希土類金属の炭化物微粒子や、Fe、Co、Ni等の金属微粒子を内包させたものが報告されている。これらは、金属や酸化物等の粉を仕込んだ炭素電極を用いてアーク放電等を行い、その陰極堆積物中に含まれる内包巨大フラーレンを精製することにより得ている。

巨大フラーレンの一種として、 C_{60} 等からなるコアの外殻にさらに大きな分子量を持つフラーレンが同心円状に重なりあった、たまねぎ状グラファイトと呼ばれる物質も発見されている。このようなたまねぎ状グラファイトを用いて、内包巨大フラーレンを作製することも検討されている。内包巨大フラーレンはそれ自体の特性に基いて、電子素子材料、センサー材料、フィルター材料等のデバイス材料、超伝導材料、生体材料、医療材料等の新機能材料等への応用が期待されている。

しかしながら、従来の巨大フラーレンや内包巨大フラーレンは、上述したようにアーク放電法により生成される堆積物中に含まれるものであるため、黒鉛状物質やアモルファスカーボン等の不純物との分離自体が困難であるという難点を有している。内包巨大フラーレンにおいては、形状や内包状態の制御等を容易に行うことができないという欠点がある。さらに、巨大フラーレンに内包させる微粒子についても、現状では特定の金属微粒子や化合物微粒子に限られている。

特に、巨大フラーレンや内包巨大フラーレンをデバイスや新機能材料等に応用することを考えた場合、巨大フラーレン単体の大きさやそれ自

体の形成箇所、さらには巨大フラーレン間の連結状態やその構造等の巨大フラーレンの形成状態の制御を可能にすることが重要である。しかし、従来の巨大フラーレンの製造方法ではそのような制御を容易に行うことはできない。

加えて、巨大フラーレンは不安定な物質であるため、何らかの手段を講じて生成した巨大フラーレンを保護する必要があるが、現状ではそのような技術は見出されていない。

本発明の目的は、比較的簡易な工程でフラーレンの形状や形成位置、さらには連結構造等の形成状態の制御を可能にすると共に、生成したフラーレン自体を安定な物質で保護したフラーレン含有構造体およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明の第1のフラーレン含有構造体は、積層された第1の非晶質炭素層と第2の非晶質炭素層とを有する非晶質炭素基材と、前記非晶質炭素基材の少なくとも前記第1の非晶質炭素層と前記第2の非晶質炭素層との積層界面近傍に、前記第1および第2の非晶質炭素層にまたがって形成されたフラーレンとを具備することを特徴としている。

本発明の第2のフラーレン含有構造体は、積層された第1の非晶質炭素層と第2の非晶質炭素層とを有する非晶質炭素基材と、前記非晶質炭素基材の少なくとも前記第1の非晶質炭素層と前記第2の非晶質炭素層との積層界面近傍に、前記第1および第2の非晶質炭素層にまたがって形成された複数のフラーレンとを具備することを特徴としている。

第2のフラーレン含有構造体は、さらに前記複数のフラーレンは相互に連結されていることを特徴としている。

本発明の第1のフラーレン含有構造体の製造方法は、第1の非晶質炭

素層上に超微粒子を配置する工程と、前記超微粒子が配置された前記第1の非晶質炭素層上に、少なくとも前記超微粒子を覆うように、第2の非晶質炭素層を積層形成する工程と、積層界面に前記超微粒子が存在する前記第1の非晶質炭素層と第2の非晶質炭素層との積層体に高エネルギービームを照射し、前記超微粒子を核生成物質として、前記第1および第2の非晶質炭素層にまたがるフラーレンを生成する工程とを具備することを特徴としている。

本発明の第2のフラーレン含有構造体の製造方法は、第1の非晶質炭素層上に複数の超微粒子を配置する工程と、前記複数の超微粒子が配置された前記第1の非晶質炭素層上に、前記複数の超微粒子を覆うように、第2の非晶質炭素層を積層形成する工程と、積層界面に前記複数の超微粒子が存在する前記第1の非晶質炭素層と第2の非晶質炭素層との積層体に高エネルギービームを照射し、前記複数の超微粒子をそれぞれ核生成物質として、前記第1および第2の非晶質炭素層にまたがる複数のフラーレンを生成する工程とを具備することを特徴としている。

第2のフラーレン含有構造体の製造方法は、生成した前記複数のフラーレンにさらに高エネルギービームを照射し、前記複数のフラーレンを成長させると共に相互に連結させる工程を、さらに具備することを特徴としている。

本発明は、積層界面に超微粒子を存在させた積層構造の非晶質炭素基材に高エネルギービームを照射することによって、超微粒子を核生成物質として各非晶質炭素層にまたがる超微粒子内包巨大フラーレン等のフラーレンを再現性よく形成し得ること、および生成したフラーレンにさらに高エネルギービームを照射することによって、得られたフラーレンが成長して相互に連結した連続構造とすることが可能であることを見出したことに基いて成されたものである。

上述したように、本発明のフラーレン含有構造体は、積層構造の非晶質炭素基材内にフラーレン（連続構造のフラーレンを含む）を形成したものである。非晶質炭素基材は、例えば保護材として機能させることができる。非晶質炭素基材内のフラーレンは、当初の超微粒子の配置位置に応じて形成されるため、その形成位置や単体形状等を制御することができる。さらに、フラーレンの形成位置や単体形状の制御に限らず、フラーレンの連続構造などを制御することもできる。例えば、膜状構造や所望のパターン形状を有する連続構造のフラーレンが得られる。このように、本発明によればフラーレンの各種制御や操作等を実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

図1 A、図1 B、図1 C、図1 Dおよび図1 Eは本発明のフラーレン含有構造体の一実施形態による製造工程を模式的に示す断面図、

図2 A、図2 Bおよび図2 Cは本発明のフラーレン含有構造体の他の実施形態による製造工程を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

図1 A、図1 B、図1 C、図1 Dおよび図1 Eは、本発明によるフラーレン含有構造体（巨大フラーレン含有構造体）の製造過程の一実施形態を模式的に示す断面図である。これらの図において、1は第1の非晶質炭素層としての非晶質炭素支持膜である。非晶質炭素支持膜1には例えばi-カーボンが用いられる。非晶質炭素支持膜1は、特に限定されるものではないが、厚さ5～100nm程度の薄膜状基体であることが好ましい。さらには、厚さ10～50nm程度の薄膜状基体を用いることが望ましい。

まず、図1Aに示すように、非晶質炭素支持膜1上に巨大フラーレンを生成する際の核生成物質となる超微粒子2を配置する。なお、図1では超微粒子2を非晶質炭素支持膜1上に複数配置した状態を示したが、これは得ようとする巨大フラーレン含有構造体の形状に応じて配置すればよく、超微粒子2の配置数は特に限定されるものではない。非晶質炭素支持膜1上には1つの超微粒子2のみを配置してもよい。

核生成物質となる超微粒子2としては、金属超微粒子、半導体超微粒子、化合物超微粒子等、各種固体材料からなる超微粒子を使用することができる。言い換えると、各種の固体物質からなる超微粒子2を核生成物質（核生成点）として、後述するように巨大フラーレンを誘起および成長させることができる。

超微粒子2の具体例としては、Pt、Au、Cu、Al、Sn、Nb、Mo、W等の各種単体金属や合金等からなる金属超微粒子、Si、GaAs等からなる半導体超微粒子、LaO、 Al_2O_3 、ZnO、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ (PLZT)等の金属酸化物超微粒子、さらには金属塩化物、金属フッ化物、金属ホウ化物等の各種化合物超微粒子等が挙げられる。超微粒子2を複数配置する場合、材質が異なる複数種の超微粒子を使用してもよい。例えば、材質が異なる2種以上の金属超微粒子や、金属超微粒子と化合物超微粒子とを配置してもよい。

超微粒子2の大きさは、巨大フラーレンを生成する際に核生成点を提供し得るような大きさであればよく、具体的には直径が1～100nm程度の超微粒子2を使用することが好ましい。なお、直径1nm未満の超微粒子2は存在および作製自体が困難であると共に、巨大フラーレンの核生成点としての機能を十分に発揮させることができないおそれがある。超微粒子2のより好ましい直径は1～40nmの範囲である。

このような超微粒子 2 の作製方法は、特に限定されるものではない。非晶質炭素支持膜 1 上に分離した状態で配置することが可能であれば、種々の方法で作製した超微粒子 2 を使用することができる。

例えば、非晶質炭素支持膜 1 上に複数の細孔やスリットを設けたターゲットを配置して、このターゲットの細孔内壁もしくはスリット内壁に対して Ar イオンビーム等の高エネルギービームを斜め方向から照射し、ターゲットの構成原子や構成分子を離脱させることによって、ターゲットの構成材料からなる超微粒子を得ることができる。このような方法（以下、転写法と記す）によれば、ターゲットに形成する細孔やスリットの形状によって、超微粒子の大きさや配置位置等を制御することができる。

また、非晶質炭素支持膜 1 上に配置した $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子等の準安定化合物粒子に、電子線等の高エネルギービームを照射することによって、安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子や Al 超微粒子等を得ることができる。この方法（以下、化合物分解法と記す）は、化合物特に酸化物が分解しやすい W、Mo、Nb、Cu 等に対しても有効である。

超微粒子 2 の配置形状は、目的とする巨大フラーレン含有構造体に応じて設定する。単体構造の巨大フラーレンを生成する場合には、超微粒子 2 の配置形状は特に限定されないが、複数の巨大フラーレンを生成する場合や生成した複数の巨大フラーレンを相互に連結して連続構造とする場合には、目的とする形状に応じて超微粒子 2 を配置する。

例えば、複数の巨大フラーレンを相互に連結して膜状構造とする場合には、図 1 A に示したように、非晶質炭素支持膜 1 の表面全面あるいは所定の領域に、複数の超微粒子 2 を分散配置する。また、複数の巨大フラーレンを相互に連結して所望のパターン形状とする場合には、例えば図 2 A に示すように、非晶質炭素支持膜 1 の表面に、複数の巨大フラー

レンを連結して形成するパターンPに応じて、複数の超微粒子2を配置する。複数の超微粒子2の配置間隔は、巨大フラーレンの成長状態等を考慮して設定する。

次に、図1Bおよび図2Bに示すように、複数の超微粒子2を配置した非晶質炭素支持膜1上に、少なくとも各超微粒子2を覆うように、第2の非晶質炭素層として非晶質炭素被膜3を積層形成する。非晶質炭素被膜3には非晶質炭素支持膜1と同様なi-カーボン等が用いられる。すなわち、第1の非晶質炭素層としての非晶質炭素支持膜1と第2の非晶質炭素層として非晶質炭素被膜3とによって、これらの積層界面に複数の超微粒子2を存在させた積層構造の非晶質炭素基材（積層非晶質炭素基材）4を形成する。

非晶質炭素被膜3の厚さは、その上部から高エネルギー線を照射した際に、超微粒子2の周囲に位置する非晶質炭素を活性化して巨大フラーレンを誘起および成長させることが可能な厚さであればよい。非晶質炭素被膜3の具体的な厚さは5～100nm程度とすることが好ましい。

非晶質炭素被膜3の厚さが5nm未満であると、巨大フラーレンの成長に必要な炭素量を十分に提供できないおそれがある。一方、100nmを超えるとその上部から照射した高エネルギー線が非晶質炭素被膜3内で減衰し、超微粒子2の周囲の炭素を十分に活性化できないおそれがある。特に、誘起した複数の巨大フラーレンを相互に連結して連続構造とする場合には、積層非晶質炭素基材4内で巨大フラーレンを連結可能な程度に成長させることができるように、非晶質炭素被膜3の厚さは5nm以上とする。この場合の非晶質炭素被膜3の厚さは、複数の超微粒子2の配置間隔等によっても異なる。

非晶質炭素被膜3の形成方法は、非晶質炭素支持膜1に対して十分な密着状態が得られるような膜形成法であればよい。例えば、蒸着法、レ

レーザーアブレーション法、スパッタ法、CVD法等の一般的な薄膜形成方法を適用することができる。特に、超微粒子2を真空雰囲気中等で形成した場合には、その雰囲気を壊すことなく連続して非晶質炭素被膜3の形成することが可能な膜形成法を適用することが好ましい。これにより、超微粒子2の状態を変化させることなく、積層非晶質炭素基材4の積層界面に閉じ込めることができる。

次に、図1Cに示すように、積層界面に超微粒子2を存在させた（閉じ込めた）積層非晶質炭素基材4に対して、非晶質炭素被膜3の上方から高エネルギービーム5を照射する。照射する高エネルギービーム5は特に限定されるものではなく、超微粒子2の周囲に存在する非晶質炭素を活性化して巨大フラーレンを誘起し得るエネルギーを有していればよい。例えば、強度が $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上の電子線、この電子線と同等の強度を有するイオンビームのような粒子線、レーザーのようなフォトン、X線、 γ 線、中性子線等が用いられる。

高エネルギービーム5として電子線を用いる場合、照射強度が $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満であると、積層非晶質炭素基材4内に存在する超微粒子2の周囲の非晶質炭素を、巨大フラーレンを生成し得るほどに活性化できないおそれがある。言い換えると、 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上の強度を有する電子線は、非晶質炭素被膜3の厚さにもよるが、超微粒子2およびその周囲の非晶質炭素の活性化効果や局所加熱効果等をもたらし、これらによって巨大フラーレンが生成する。高エネルギービーム5として粒子線、フォトン、X線、 γ 線、中性子線等を用いる場合についても同様である。

高エネルギービーム5の照射雰囲気は、使用ビームに応じて設定すればよく、例えば真空雰囲気、アルゴン雰囲気のような不活性雰囲気等が挙げられる。例えば、電子線照射を適用する場合の雰囲気は $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$

以下の真空雰囲気とすることが好ましい。このような真空雰囲気とすることによって、残留ガス原子の吸着等を防ぐことができる。これは巨大フラーレンの生成を促進する。

上述したような高エネルギービーム 5 を、超微粒子 2 が存在する領域に非晶質炭素被膜 3 の上方から照射すると、図 1 C に示したように、高エネルギービーム 5 の照射領域内の非晶質炭素が活性化されて、積層界面に存在する超微粒子 2 を核生成物質として巨大フラーレン 6 が誘起する。巨大フラーレン 6 は、超微粒子 2 が核生成点として有効に作用すると共に、照射した高エネルギービーム 5 が超微粒子 2 の周囲に存在する非晶質炭素の活性化効果や局所加熱効果等をもたらすことによって誘起されるものである。

このように、積層界面に超微粒子 2 を存在させた積層非晶質炭素基材 4 に高エネルギービーム 5 を照射することによって、非晶質炭素支持膜 1 および非晶質炭素被膜 3 にまたがって形成された巨大フラーレン 6 が得られる。すなわち、積層非晶質炭素基材 4 内に巨大フラーレン 6 が誘起される。誘起される巨大フラーレン 6 としてはたまねぎ状グラファイトが挙げられる。核生成物質として使用した超微粒子 2 は、基本的には巨大フラーレン 6 のコア中空部に内包される。よって、得られる巨大フラーレン 6 は超微粒子内包巨大フラーレンとすることができる。

巨大フラーレン 6 は、当初の超微粒子 2 の配置位置に応じて誘起する。すなわち、積層非晶質炭素基材 4 内部の所定の位置に、単数もしくは個々に独立した複数の巨大フラーレン 6 を得ることができる。得られる巨大フラーレン 6 の大きさ等は、高エネルギービーム 5 の強度や照射時間により制御することができる。

従って、超微粒子内包巨大フラーレンのような巨大フラーレン 6 の形成位置や大きさ等の制御や操作が実現可能となる。さらには、積層非晶

質炭素基材 4 を生成した巨大フラーレン 6 の保護材等として機能させることができる。これは巨大フラーレン 6 の安定化という点で多大な効果をもたらすものである。また、核生成物質として使用する超微粒子 2 としては、前述したように種々の固体物質を用いることが可能であることから、各種材料からなる超微粒子 2 を内包させた巨大フラーレン 6、すなわち超微粒子内包巨大フラーレンを得ることができる。

なお、高エネルギービーム 5 を照射する際の積層非晶質炭素基材 4 は、室温に保持した状態でよく、制御が可能な室温ステージ上で巨大フラーレン 6 を形成することができる。

ここまでの工程は単数もしくは個々に独立した複数の巨大フラーレン 6 を形成する工程である。巨大フラーレン 6 を誘起した積層非晶質炭素基材 4 に対して高エネルギービーム 5 をさらに継続して照射すると、巨大フラーレン 6 はさらに成長する。この際、複数の巨大フラーレン 6 を同時に成長させることによって、それらを相互に連結させた構造とすることができる。

例えば、図 1 D に示すように、非晶質炭素支持膜 1 上に分散配置した超微粒子 2 に基いて誘起した複数の巨大フラーレン 6 に、さらに高エネルギービーム 5 を照射する。各巨大フラーレン 6 の周囲の非晶質炭素が活性化して巨大フラーレン 6 は成長し続け、隣接する巨大フラーレン 6 同士が連結する。言い換えると、隣接する巨大フラーレン 6 同士が融合する。すなわち、隣接する複数の巨大フラーレン 6 の外殻側の炭素原子が共通化された巨大フラーレンの融合体を得られる。

このように、高エネルギービーム 5 の照射を一定時間以上行うことによって、図 1 D に示したように、積層非晶質炭素基材 4 の内部に巨大フラーレンを相互に連結した膜状体が形成される。すなわち、膜状巨大フラーレン 7 を積層非晶質炭素基材 4 の内部に形成することができる。得

られる膜状巨大フラーレン 7 は、上述したように基本的には超微粒子内包巨大フラーレンに基くものであるため、超微粒子内包巨大フラーレンの膜状体ということができる。

膜状巨大フラーレン 7 の形成位置は、図 1 D に示したように、積層非晶質炭素基材 4 の積層界面近傍のみに限られるものではない。高エネルギービーム 5 の照射をさらに継続することによって、図 1 E に示すように、非晶質炭素支持膜 1 および非晶質炭素被覆膜 3 のほぼ全体に膜状巨大フラーレン 7 を成長させることも可能である。すなわち、非晶質炭素支持膜 1 および非晶質炭素被覆膜 3 のほぼ全体がフラーレン化した膜状巨大フラーレン 7 を得ることができる。

さらに、図 2 A および図 2 B に示すように、予め所望のパターン P に応じて配置した超微粒子 2 を用いた場合には、複数のフラーレンを所望のパターン P に応じて連結（融合）させることができる。すなわち、予め所望のパターン P に応じて配置した超微粒子 2 に基いて、複数の巨大フラーレン 6 を誘起する。これら複数の巨大フラーレン 6 にさらに高エネルギービームを照射すると、図 2 C に示すように、所望のパターン P を有する巨大フラーレン連続体 8 が積層非晶質炭素基材 4 の内部に形成される。

上述したような膜状巨大フラーレン（巨大フラーレンの膜状連続体）7 やパターン化した巨大フラーレン連続体 8 を、積層非晶質炭素基材 4 の内部に形成した巨大フラーレン含有構造体 9 は、巨大フラーレン特に超微粒子内包巨大フラーレンの性質を利用して応用展開を図る上で極めて有効である。すなわち、巨大フラーレン含有構造体 9 を用いることによって、巨大フラーレン（超微粒子内包巨大フラーレン）の各種操作や制御、各種の応用展開等を実現することが可能となる。

そして、本発明においては、高エネルギービーム 5 の照射時間、照射

強度、照射雰囲気、また超微粒子 2 の大きさ、配置位置、種類等によって、得られる巨大フラーレン連続体の性質、形状や形成位置、また積層非晶質炭素基材 4 内における状態等を制御することができる。従って、その応用範囲は極めて広範囲に及ぶものである。例えば、上記した巨大フラーレン含有構造体 9 は、巨大フラーレンの特性、超微粒子の接合特性や量子力学的効果（量子井戸、ミニバンド等）等を利用して、電子素子材料、センサー材料、フィルター材料等のデバイス材料、超伝導材料、生体材料、医療材料等の新機能材料等への応用可能性を有している。

次に、本発明の具体的な実施例について述べる。

実施例 1

まず、i-カーボンからなる非晶質炭素支持膜上に、複数の Pt 超微粒子を配置した。これら Pt 超微粒子は、Pt メッシュを用いた転写法により形成した。具体的には、非晶質炭素支持膜上に多数の細孔を有する Pt メッシュを配置し、これを真空室内の室温ステージ上にセットした。この後、Pt メッシュの細孔内壁に加速電圧 3.0kV、ビーム電流 0.25mA の Ar イオンビームを斜め方向から照射した。Ar イオンビームの入射角は 40°、Ar イオンビーム照射時の雰囲気は 1×10^{-3} Pa 程度の真空（Ar を含む）とした。この Pt メッシュへの Ar イオンビームの斜め照射によって、複数の Pt 超微粒子を非晶質炭素支持膜上に配置した。Pt 超微粒子の平均直径は約 3nm であった。

次いで、複数の Pt 超微粒子が配置された非晶質炭素支持膜上に、これら複数の Pt 超微粒子を覆うように、抵抗加熱を利用した蒸着法で厚さ 10nm の非晶質炭素被膜を積層形成した。すなわち、非晶質炭素支持膜と非晶質炭素被膜とで積層非晶質炭素基材を形成し、この積層非晶質炭素基材の積層界面に複数の Pt 超微粒子を閉じ込めた。

上記積層非晶質炭素基材を 200kV TEM 装置（日本電子社製、JEM-

2010（商品名）の真空室内の室温ステージ上にセットし、 1×10^{-5} Paの真空雰囲気中で $1 \times 10^{20} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の電子線を非晶質炭素被膜の上方から照射した。電子線の照射後に、積層非晶質炭素基材の状態をTEM観察したところ、複数のPt超微粒子をそれぞれ核生成物質として複数の同心円状のカーボン組織が誘起していることが確認された。各Pt超微粒子はそれぞれ誘起した同心円状のカーボン組織に内包されていた。

同心円状のカーボン組織は、非晶質炭素支持膜と非晶質炭素被膜との積層界面近傍に、これら双方にまたがって形成されていた。これら同心円状のカーボン組織は層間隔が約0.35nmであることから、巨大フラーレンの一種であるたまねぎ状グラファイトであることが確認された。なお、たまねぎ状グラファイトの周囲は非晶質炭素の状態を維持していた。このようにして、積層非晶質炭素基材の内部に超微粒子内包巨大フラーレンが形成された巨大フラーレン含有構造体を得ることができた。

続いて、積層非晶質炭素基材に対して電子線をさらに照射し、電子線の照射時間が延べ400秒となったところで、再度TEM観察を実施した。その結果、各たまねぎ状グラファイトの成長に伴って、隣接するたまねぎ状グラファイト同士が連結して膜状構造を成していることが確認された。このように、積層界面近傍に複数のPt超微粒子を配置した積層非晶質炭素基材に対して電子線を照射することによって、その内部に膜状巨大フラーレンを形成することができた。すなわち、積層非晶質炭素基材の内部に膜状巨大フラーレンが形成された巨大フラーレン含有構造体を得られた。

さらに、上記した積層非晶質炭素基材に対して、 1×10^{-5} Paの真空雰囲気中で $1 \times 10^{20} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の電子線を照射し、電子線の照射時間が延べ4000秒となったところで、再度TEM観察を実施した。その結果、非晶質炭素被膜のほぼ全体に膜状巨大フラーレンが成長していることが

確認された。

なお、上記実施例 1 の積層界面に配置した P t 超微粒子に代えて、A u 超微粒子、A l 超微粒子、A l₂ O₃ 超微粒子をそれぞれ用いて、同一条件で積層非晶質炭素基材に電子線を照射した。その結果、同様な超微粒子内包巨大フラーレン、さらには膜状巨大フラーレンを得ることができた。

一方、本発明との比較例として、P t 超微粒子等の超微粒子を積層配置していない積層非晶質炭素基材に、上記実施例 1 と同一条件で電子線を照射したところ、巨大フラーレンは生成しなかった。

実施例 2

上記した実施例 1 において、非晶質炭素支持膜上に転写法で超微粒子を配置する際のターゲットとして、図 2 に示したようなパターン形状のスリットを有する C u ターゲットを用いる以外は、同様にして非晶質炭素支持膜上に C u 超微粒子を配置した。これら C u 超微粒子はスリット形状に応じて配置されていることを確認した。

次に、複数の C u 超微粒子をパターン形状に応じて配置した非晶質炭素支持膜上に、実施例 1 と同様にして非晶質炭素被膜を積層形成した後、実施例 1 と同一条件で電子線を非晶質炭素被膜の上方から照射した。電子線を 400 秒間照射した後に T E M 観察を実施したところ、複数のたまねぎ状グラファイトがパターン形状に応じて形成されていると共に、これら複数のたまねぎ状グラファイトが相互に連結していることが確認された。すなわち、パターン化した巨大フラーレン連続体が積層非晶質炭素基材の内部に形成されていた。

このように、当初の超微粒子の配置位置を制御することによって、各種形状の巨大フラーレン連続体を積層非晶質炭素基材の内部に形成することができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、非晶質炭素基材の内部にフラーレンを形成したフラーレン含有構造体を得ることができる。さらに、形成したフラーレンの形状や形成位置、連結構造等の形成状態を制御することができる。このような本発明のフラーレン含有構造体は、フラーレンの応用展開や保護等に大きく寄与するものである。

請 求 の 範 囲

1. 積層された第1の非晶質炭素層と第2の非晶質炭素層とを有する非晶質炭素基材と、

前記非晶質炭素基材の少なくとも前記第1の非晶質炭素層と前記第2の非晶質炭素層との積層界面近傍に、前記第1および第2の非晶質炭素層にまたがって形成されたフラーレンと

を具備することを特徴とするフラーレン含有構造体。

2. 請求項1記載のフラーレン含有構造体において、

前記フラーレンは巨大フラーレンであることを特徴とするフラーレン含有構造体。

3. 請求項1記載のフラーレン含有構造体において、

前記フラーレンは超微粒子内包巨大フラーレンであることを特徴とするフラーレン含有構造体。

4. 積層された第1の非晶質炭素層と第2の非晶質炭素層とを有する非晶質炭素基材と、

前記非晶質炭素基材の少なくとも前記第1の非晶質炭素層と前記第2の非晶質炭素層との積層界面近傍に、前記第1および第2の非晶質炭素層にまたがって形成された複数のフラーレンと

を具備することを特徴とするフラーレン含有構造体。

5. 請求項4記載のフラーレン含有構造体において、

前記フラーレンは巨大フラーレンであることを特徴とするフラーレン含有構造体。

6. 請求項4記載のフラーレン含有構造体において、

前記フラーレンは超微粒子内包巨大フラーレンであることを特徴とするフラーレン含有構造体。

7. 請求項 4 記載のフラレン含有構造体において、
前記複数のフラレンは相互に連結されていることを特徴とするフラレン含有構造体。
8. 請求項 4 記載のフラレン含有構造体において、
前記複数のフラレンは相互に連結された膜状構造を有していることを特徴とするフラレン含有構造体。
9. 請求項 4 記載のフラレン含有構造体において、
前記複数のフラレンは相互に連結されて所望のパターンを形成していることを特徴とするフラレン含有構造体。
10. 請求項 7 記載のフラレン含有構造体において、
相互に連結された前記複数のフラレンは、それらの外殻側の炭素原子が共通化されて巨大フラレン融合体を構成していることを特徴とするフラレン含有構造体。
11. 第 1 の非晶質炭素層上に超微粒子を配置する工程と、
前記超微粒子が配置された前記第 1 の非晶質炭素層上に、少なくとも前記超微粒子を覆うように、第 2 の非晶質炭素層を積層形成する工程と、
積層界面に前記超微粒子が存在する前記第 1 の非晶質炭素層と第 2 の非晶質炭素層との積層体に高エネルギービームを照射し、前記超微粒子を核生成物質として、前記第 1 および第 2 の非晶質炭素層にまたがるフラレンを生成する工程と
を具備することを特徴とするフラレン含有構造体の製造方法。
12. 請求項 11 記載のフラレン含有構造体の製造方法において、
前記第 2 の非晶質炭素層は 5～100nm の範囲の厚さを有することを特徴とするフラレン含有構造体の製造方法。
13. 請求項 11 記載のフラレン含有構造体の製造方法において、
前記第 1 の非晶質炭素層と第 2 の非晶質炭素層との積層体に、 1×10

10^{-5} Pa以下の真空雰囲気中で $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上の強度を有する電子線を照射することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

14. 請求項 1 記載のフラーレン含有構造体の製造方法において、

前記フラーレンとして超微粒子内包巨大フラーレンを生成することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

15. 第 1 の非晶質炭素層上に複数の超微粒子を配置する工程と、

前記複数の超微粒子が配置された前記第 1 の非晶質炭素層上に、前記複数の超微粒子を覆うように、第 2 の非晶質炭素層を積層形成する工程と、

積層界面に前記複数の超微粒子が存在する前記第 1 の非晶質炭素層と第 2 の非晶質炭素層との積層体に高エネルギービームを照射し、前記複数の超微粒子をそれぞれ核生成物質として、前記第 1 および第 2 の非晶質炭素層にまたがる複数のフラーレンを生成する工程と

を具備することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

16. 請求項 1 5 記載のフラーレン含有構造体の製造方法において、

生成した前記複数のフラーレンにさらに高エネルギービームを照射し、前記複数のフラーレンを成長させると共に相互に連結させる工程を、さらに具備することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

17. 請求項 1 5 記載のフラーレン含有構造体の製造方法において、

前記第 1 の非晶質炭素層の表面に、前記複数の超微粒子を分散配置することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

18. 請求項 1 5 記載のフラーレン含有構造体の製造方法において、

前記第 1 の非晶質炭素層の表面に、前記複数の超微粒子を所望のパターンに応じて配置することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

19. 請求項 1 5 記載のフラーレン含有構造体の製造方法において、

前記第2の非晶質炭素層は5～100nmの範囲の厚さを有することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

20. 請求項15記載のフラーレン含有構造体の製造方法において、

前記第1の非晶質炭素層と第2の非晶質炭素層との積層体に、 1×10^{-5} Pa以下の真空雰囲気中で 1×10^{19} e/cm²・sec以上の強度を有する電子線を照射することを特徴とするフラーレン含有構造体の製造方法。

FIG. 1 A

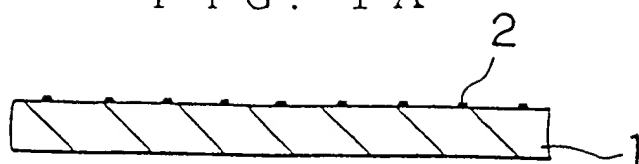


FIG. 1 B

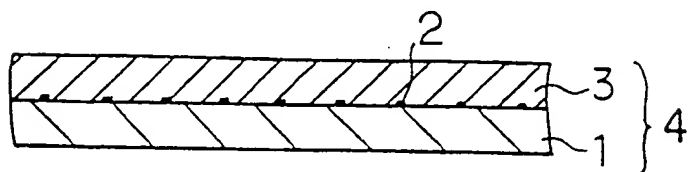


FIG. 1 C

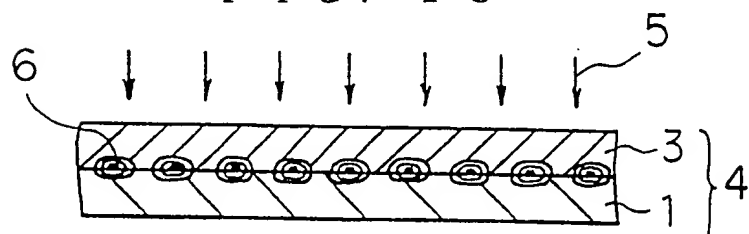


FIG. 1 D

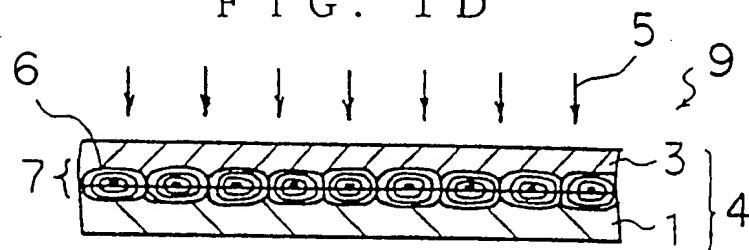


FIG. 1 E

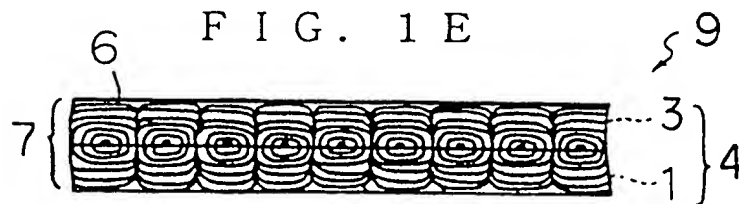


FIG. 2 A

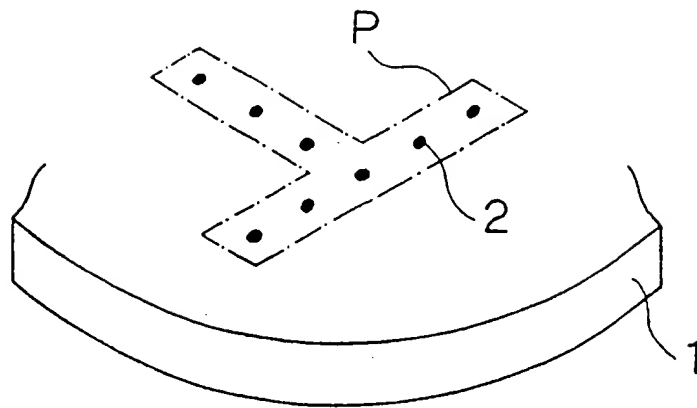


FIG. 2 B

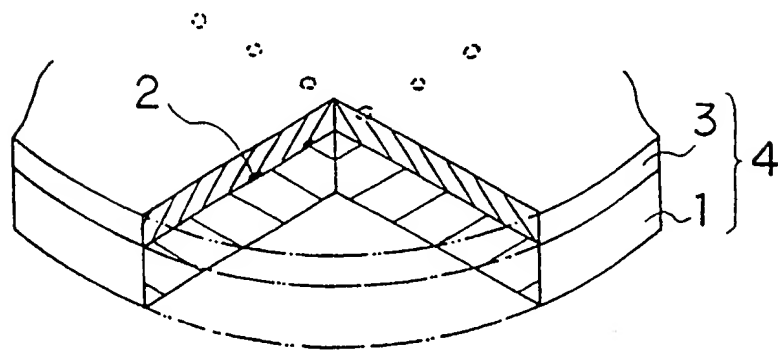
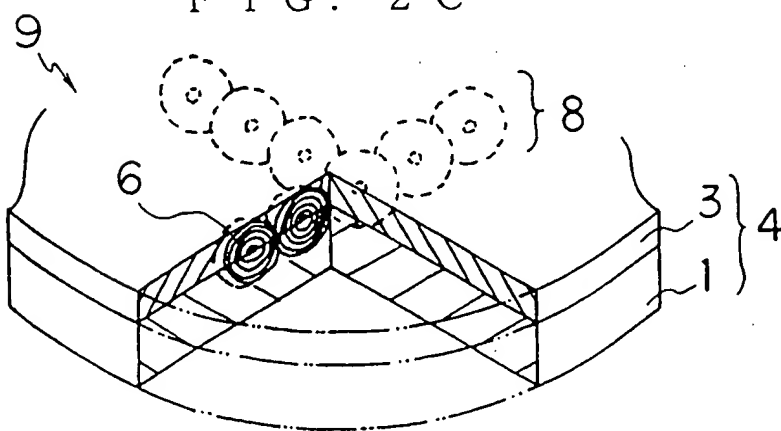


FIG. 2 C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, FULLERENE, AMORPHOUS, FILM, MEMBRANE, BEAM, LAZER

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-217431, A (Research Development Corp. of Japan), August 27, 1996 (27. 08. 96) (Family: none)	1-20
PA	JP, 9-309712, A (Research Development Corp. of Japan), December 2, 1997 (02. 12. 97) (Family: none)	1-20
PA	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 472 (1997) p.179-184	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
June 16, 1998 (16. 06. 98)

Date of mailing of the international search report
June 23, 1998 (23. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. C 0 1 B 3 1 / 0 2		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. C 0 1 B 3 1 / 0 2		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1998 日本国登録実用新案公報 1994-1998 日本国実用新案登録公報 1996-1998		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE FULLERENE, AMORPHOUS, FILM, MEMBRANE, BEAM, LAZER		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-217431, A (新技術事業団), 27. 8月. 1996 (27. 08. 96) (ファミリーなし)	1-20
P A	JP, 9-309712, A (新技術事業団), 2. 12月. 1997 (02. 12. 97) (ファミリーなし)	1-20
P A	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 第472巻 (1997) p179-184	1-20
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16. 06. 98	国際調査報告の発送日 23.06.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3417	4 G 9439 